

- 7 DEC. 2004



REC'D 25 FEB 2005

WIPO

PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 15 NOV. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr

ESTABLISSEMENT PUBLIC NATIONAL

CREE PAR LA LOI N° 51-444 DU 19 AVRIL 1951





BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

26bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 Paris Cédex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livre VI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: DATE DE DÉPÔT:	Jean LEHU BREVATOME 3, rue du Docteur Lancereaux 75008 PARIS France
Vos références pour ce dossier: B 14328 SL YD 186	

1 NATURE DE LA DEMANDE			
Demande de brevet			
2 TITRE DE L'INVENTION			
		UTILISATION DE POLYMERES OU DE COMPOSITES A BASE DE SILOXANES DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES	
3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE		Pays ou organisation	Date N°
4-1 DEMANDEUR			
Nom		COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE	
Rue		31-33, rue de la Fédération	
Code postal et ville		75752 PARIS 15ème	
Pays		France	
Nationalité		France	
Forme juridique		Etablissement Public de Caractère Scientifique, technique et Ind	
5A MANDATAIRE			
Nom		LEHU	
Prénom		Jean	
Qualité		Liste spéciale: 422-5 S/002, Pouvoir général: 7068	
Cabinet ou Société		BREVATOME	
Rue		3, rue du Docteur Lancereaux	
Code postal et ville		75008 PARIS	
N° de téléphone		01 53 83 94 00	
N° de télécopie		01 45 63 83 33	
Courrier électronique		brevets.patents@brevalex.com	
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS			
	Fichier électronique	Pages	Détails
Texte du brevet	textebrevet.pdf	31	D 25, R 5, AB 1
Dessins	dessins.pdf	3	page 3, figures 5
Pouvoir général			

7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement		Prélèvement du compte courant		
Numéro du compte client		024		
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES		Devise	Taux	Quantité
062 Dépôt		EURO	0.00	1.00
063 Rapport de recherche (R.R.)		EURO	320.00	1.00
068 Revendication à partir de la 11ème		EURO	15.00	9.00
Total à acquitter		EURO		455.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

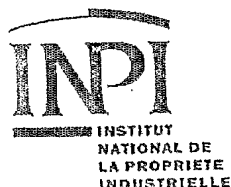
Signé par

Signataire: FR, Brevatome, J.Lehu

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

Mandataire agréé (Mandataire 1)



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X

Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	5 décembre 2003	Dépôt en ligne: X Dépôt sur support CD:
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350984	
Vos références pour ce dossier	B 14328 SL YD 186	

DEMANDEUR

Nom ou dénomination sociale	COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION

UTILISATION DE POLYMERES OU DE COMPOSITES A BASE DE SILOXANES DANS DES CAPTEURS
CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES

DOCUMENTS ENVOYES

package-data.xml	Requetefr.PDF	fee-sheet.xml
Design.PDF	ValidLog.PDF	textebrevet.pdf
FR-office-specific-info.xml	application-body.xml	request.xml
dessins.pdf	indication-bio-deposit.xml	

EFFECTUE PAR

Effectué par:	J.Lehu
Date et heure de réception électronique:	5 décembre 2003 11:53:11
Empreinte officielle du dépôt	E4:44:65:6A:FB:2F:D9:6C:47:F3:6E:AB:0C:26:5D:77:FE:EC:3D:C9

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 26 bis, rue de Saint Petersburg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIÉTÉ Téléphone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

UTILISATION DE POLYMERES OU DE COMPOSITES A BASE DE
SILOXANES DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION
DE COMPOSES NITRES

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte à l'utilisation de polymères à base de siloxanes ou de composites comprenant un tel polymère et une ou
10 plusieurs charges conductrices de l'électricité en tant que matériaux sensibles dans des capteurs destinés à détecter des composés nitrés, et en particulier des composés nitroaromatiques tels que le nitrobenzène (NB), le dinitrobenzène (DNB), le trinitrobenzène
15 (TNB), le nitrotoluène (NT), le dinitrotoluène (DNT), le 2,4,6-trinitrotoluène (TNT) et analogues.

De tels capteurs sont utiles pour la détection d'explosifs, que ce soit en vue d'assurer la sécurité de lieux publics comme les aéroports, de
20 contrôler la licéité de marchandises en circulation sur un territoire, de lutter contre le terrorisme, de procéder à des opérations de désarmement, de localiser des mines antipersonnel ou encore de dépolluer des sites industriels ou militaires.

25 Ils sont également utiles pour la protection de l'environnement, en particulier pour le contrôle et la surveillance de la pollution atmosphérique et de la qualité d'ambiances plus ou moins confinées, ainsi que pour la surveillance à des
30 fins sécuritaires, de sites industriels fabriquant, stockant et/ou manipulant des composés nitrés.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

La détection d'explosifs est un problème d'intérêt crucial, notamment en matière de sécurité civile.

5 A l'heure actuelle, plusieurs méthodes sont utilisées pour détecter des vapeurs de composés nitrés entrant dans la constitution des explosifs, comme l'emploi de chiens "*renifleurs*" dressés et entraînés à cet effet, l'analyse en laboratoire, par exemple par
10 chromatographie couplée à un spectromètre de masse ou à un détecteur à capture d'électrons, d'échantillons prélevés sur site, ou encore la détection infrarouge.

Ces méthodes font, d'une manière générale, preuve d'une grande sensibilité, ce qui est primordial
15 en matière de détection d'explosifs compte tenu de la très faible concentration en vapeurs de composés nitrés qui règne au voisinage d'un explosif. Elles ne donnent toutefois pas totalement satisfaction.

Ainsi, l'utilisation de chiens "*renifleurs*"
20 présente l'inconvénient de nécessiter une longue formation des chiens et de leurs maîtres et d'être inadaptée à des opérations prolongées en raison de ce que la durée d'attention des chiens est limitée.

Quant aux autres méthodes, l'encombrement
25 des appareillages qu'elles utilisent, leur consommation d'énergie et leurs coûts de mise en œuvre s'opposent au développement de systèmes de détection aisément transportables et autonomes et, partant, aptes à être utilisés sur tout type de sites.

30 Depuis quelques années, le développement de capteurs capables de détecter en temps réel des espèces

chimiques gazeuses est en plein essor. Le fonctionnement de ces capteurs est basé sur l'utilisation d'un film d'un matériau sensible, c'est-à-dire d'un matériau dont au moins une propriété physique est modifiée au contact des molécules gazeuses recherchées, qui revêt un système apte à mesurer en temps réel toute variation de cette propriété physique et de mettre ainsi en évidence la présence des molécules gazeuses recherchées.

Les avantages des capteurs chimiques par rapport aux méthodes précitées sont multiples : instantanéité des résultats, possibilité de miniaturisation et, donc, portabilité, maniabilité et autonomie importante, faibles coûts de fabrication et d'exploitation, etc.

Toutefois, il est évident que leurs performances sont extrêmement variables selon la nature du matériau sensible utilisé.

Pour la détection de composés nitrés gazeux, et plus particulièrement de composés nitroaromatiques, de nombreux matériaux sensibles ont déjà été proposés parmi lesquels on peut citer le silicium poreux, le charbon végétal, le polyéthylène glycol, les amines, les cyclodextrines, des cavitands et des polymères fluorescents (références [1] à [5]).

Par ailleurs, l'utilisation potentielle de polysiloxanes fonctionnalisés en tant que matériaux sensibles de capteurs destinés à détecter des composés nitroaromatiques a été étudiée par McGill et al. (référence [6]).

Ces Auteurs se sont attachés à déterminer les paramètres de solubilité de quelques composés nitroaromatiques (NB, NT, TNB, DNT, TNT) et à définir, à partir de ces paramètres, leurs propriétés de sorption à l'état de vapeurs (c'est-à-dire leur aptitude à être absorbés et retenus) dans une série de polymères incluant divers polysiloxanes.

McGill et al. déduisent des résultats qu'ils obtiennent que les composés nitroaromatiques sont susceptibles d'interagir avec des polymères d'autant plus fortement que ces polymères présentent des propriétés de solubilité complémentaires aux leurs. Ils en concluent que les polysiloxanes les plus prometteurs pour la détection de composés nitroaromatiques sont ceux dont les monomères comportent un cycle aromatique porteur d'un ou plusieurs groupes aptes à établir des liaisons hydrogène avec ces composés, par exemple un groupe hexafluoroisopropanol (HFIP). Il est de fait que les essais de détection du DNT qu'ils effectuent au moyen d'un capteur à ondes de surface muni d'un film mince d'un polysiloxane issu de monomères à cycle aromatique porteur d'un groupe pendant HFIP apparaissent donner des résultats satisfaisants.

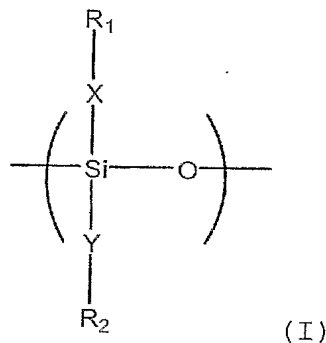
Or, dans le cadre de leurs travaux sur le développement de capteurs destinés plus spécialement à détecter des explosifs, les Inventeurs ont constaté que, de manière tout à fait surprenante, des capteurs utilisant comme matériaux sensibles, des polymères à base de siloxanes qui ne comportent ni cycle aromatique, ni groupe pendant de type HFIP, détectent

les composés nitrés, et en particulier les composés nitroaromatiques, avec une sensibilité nettement plus élevée que des capteurs utilisant les polysiloxanes préconisés par McGill et al..

5 C'est cette constatation qui est à la base de l'invention.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a pour objet l'utilisation d'au moins un polymère comprenant au moins un motif
10 répétitif siloxane répondant à la formule générale (I) ci-après :



dans laquelle :

15 X et Y, identiques ou différents, représentent une liaison simple ou un groupe hydrocarboné linéaire, saturé ou insaturé, et comprenant de 1 à 50 atomes de carbone ;

20 R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe CN, un groupe C(Z)₃, CH(Z)₂ ou CH₂Z avec Z représentant un atome d'halogène ; un groupe NH₂, un groupe NHR₃ ou NR₃R₄ avec R₃ et R₄ représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'halogène, un groupe méthyle ou une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou

insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou une ou plusieurs fonctions chimiques comportant au moins un hétéroatome ; à la condition toutefois que l'un au moins de R_1 et R_2 ne soit pas un atome d'hydrogène ;
5 ou d'un composite comprenant ce polymère et une ou plusieurs charges conductrices de l'électricité, en tant que matériau sensible dans un capteur destiné à détecter un ou plusieurs composés nitrés.

10 Dans la formule générale (I) ci-dessus, lorsque R_3 et/ou R_4 représentent une chaîne hydrocarbonée en C_2 à C_{20} et que celle-ci comporte un ou plusieurs hétéroatomes et/ou une ou plusieurs fonctions chimiques, alors ces atomes et ces fonctions peuvent
15 aussi bien former pont à l'intérieur de cette chaîne qu'être portés latéralement par elle ou encore se situer à son extrémité.

Le ou les hétéroatomes peuvent être tout atome autre qu'un atome de carbone ou d'hydrogène
20 comme, par exemple, un atome d'oxygène, de soufre, d'azote, de fluor, de chlore, de phosphore, de bore ou encore de silicium.

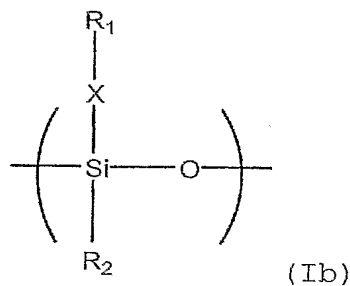
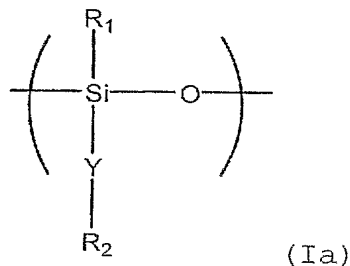
La ou les fonctions chimiques peuvent notamment être choisies parmi les fonctions $-\text{COOH}$,
25 $-\text{COOR}_5$, $-\text{CHO}$, $-\text{CO}-$, $-\text{OH}$, $-\text{OR}_5$, $-\text{SH}$, $-\text{SR}_5$, $-\text{SO}_2\text{R}_5$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}_5$, $-\text{NR}_5\text{R}_6$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONHR}_5$, $-\text{CONR}_5\text{R}_6$, $-\text{C}(\text{Z})_3$, $-\text{OC}(\text{Z})_3$, $-\text{COZ}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOCHO}$ et $-\text{COOCOR}_5$ dans lesquelles :

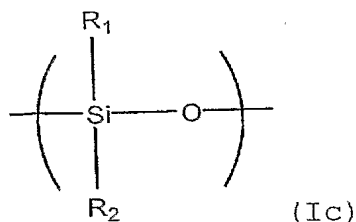
• R_5 représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et comportant de 1
30 à 100 atomes de carbone, ou une liaison covalente dans le cas où ladite ou lesdites

fonctions chimiques forment pont dans une chaîne hydrocarbonée en C_2 à C_{20} ;

- R_6 représente un groupe hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, et comportant de 1 à 100 atomes de carbone, ce groupe pouvant être identique ou différent du groupe hydrocarboné représenté par R_5 ; tandis que
- Z représente un atome d'halogène, par exemple un atome de fluor, de chlore ou de brome.

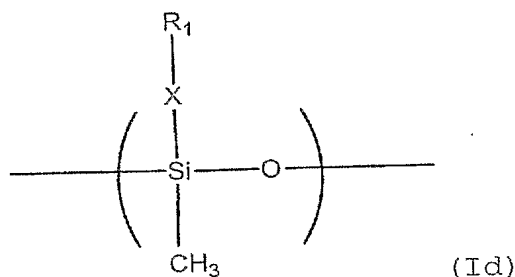
Par ailleurs, dans la formule générale (I), lorsque X et/ou Y représentent une liaison simple, alors R_1 et/ou R_2 sont respectivement liés directement à l'atome de silicium par une liaison covalente en sorte que le motif répétitif siloxane répond à l'une des formules particulières (Ia), (Ib) et (Ic) ci-après :





dans lesquelles X, Y, R₁ et R₂ ont la même signification que précédemment.

5 Selon une disposition préférée de l'invention, le motif répétitif siloxane répond à la formule particulière (Id) ci-après :



10

dans laquelle X est un groupe hydrocarboné linéaire, saturé ou insaturé, et comportant de 1 à 50 atomes de carbone, tandis que R₁ a la même signification que précédemment.

15

Parmi les motifs répétitifs siloxane de formule particulière (Id), on préfère notamment ceux dans lesquels X représente une chaîne alkylène comportant de 2 à 10 atomes de carbone (c'est-à-dire une chaîne (CH₂)_n dans laquelle n va de 2 à 10) et, 20 parmi ces derniers, le trifluoropropylméthylsiloxane (X = (CH₂)₃, R₁ = CF₃) et le cyanopropylméthylsiloxane (X = (CH₂)₃, R₁ = CN).

Selon une autre disposition préférée de l'invention, le polymère est un homopolymère, c'est-à-dire qu'il n'est constitué que d'un seul et même motif répétitif siloxane de formule générale (I), auquel cas,
5 il est avantageusement choisi parmi les polytrifluoropropylméthylsiloxanes et les polycyanopropylméthylsiloxanes, et plus particulièrement parmi ceux qui présentent un poids moléculaire moyen allant de 50 à 100 000.

10 En variante, le polymère peut également être un copolymère, auquel cas il peut aussi bien être constitué de différents motifs répétitifs siloxane répondant tous à la formule générale (I) que comprendre un ou plusieurs motifs répétitifs siloxane de formule
15 générale (I) et un ou plusieurs motifs répétitifs autres, siloxane ou non.

En effet, il peut, par exemple, être utile d'inclure dans le polymère des motifs répétitifs issus d'un monomère du type éthylène, propylène, oxyde
20 d'éthylène, styrène, carbazole de vinyle ou encore acétate de vinyle, aptes à lui conférer une meilleure résistance mécanique dans le cas notamment où l'on souhaite l'utiliser sous la forme d'un film mince.

Les polymères présentant un motif répétitif
25 siloxane de formule générale (I) n'étant pas des conducteurs intrinsèques de l'électricité, il est possible, conformément à l'invention, de les mélanger à une ou plusieurs charges conductrices en quantité suffisante pour que les composites résultants aient une
30 conductivité électrique adaptée à leur utilisation comme matériaux sensibles de capteurs résistifs. Ces

charges conductrices peuvent être, par exemple, des particules de noir de carbone ou des poudres de métaux (Cu, Pd, Au, Pt, ...) ou d'oxydes métalliques (V_2O_3 , TiO , ...).

5 Selon encore une autre disposition préférée de l'invention, le polymère ou le composite se présente sous la forme d'un film mince qui recouvre l'une ou les deux faces d'un substrat convenablement choisi en fonction de la propriété physique du matériau sensible
10 dont les variations sont destinées à être mesurées par ce capteur.

 En variante, le polymère ou le composite peut également se présenter sous une forme massive comme, par exemple, un cylindre présentant une certaine
15 porosité de sorte à rendre accessible aux composés nitrés l'ensemble des molécules formant ledit polymère ou ledit composite.

 Lorsqu'il se présente sous la forme d'un film mince, ce dernier présente, de préférence, une
20 épaisseur de 10 angströms à 100 microns.

 Un tel film peut être obtenu par l'une quelconque des techniques proposées à ce jour pour réaliser un film mince sur la surface d'un substrat, par exemple :

- 25 - par pulvérisation, par dépôt à la tournette ("*spin coating*" en langue anglo-saxonne) ou par dépôt-évaporation ("*drop coating*" en langue anglo-saxonne) sur le substrat d'une solution contenant le polymère ou le composite,

- par trempage-retrait ("*dip coating*" en langue anglo-saxonne) du substrat dans une solution contenant le polymère ou le composite,
- par la technique de Langmuir-Blodgett,
- 5 - par dépôt électrochimique, ou encore
- par polymérisation *in situ*, c'est-à-dire directement sur la surface du substrat, d'un monomère précurseur du polymère.

Le substrat ainsi que le système de mesure
10 du capteur sont choisis en fonction de la propriété physique du polymère ou du composite dont les variations induites par la présence de composés nitrés sont destinées à être mesurées par le capteur.

En l'espèce, les variations de deux
15 propriétés physiques se sont révélées particulièrement intéressantes à mesurer : les variations de masse dans le cas d'un polymère et les variations de conductivité électrique dans le cas d'un composite.

Aussi, le capteur est-il, de préférence, un
20 capteur gravimétrique pour la mesure de variations de masse, ou un capteur résistif pour la mesure de variations de conductivité électrique.

A titre d'exemples de capteurs gravimétriques, on peut citer les capteurs du type à
25 microbalance à quartz, les capteurs à ondes de surface, plus connus sous la terminologie anglo-saxonne "SAW" pour "Surface Acoustic Wave", tels que les capteurs à ondes de Love et les capteurs à ondes de Lamb, ainsi que les microleviers.

30 Parmi les capteurs gravimétriques, on préfère plus particulièrement les capteurs du type

microbalance à quartz. Ce type de capteurs, dont le principe de fonctionnement est décrit dans la référence [2], comprend, schématiquement, un substrat piézo-électrique (ou résonateur), généralement un cristal de quartz recouvert sur ses deux faces d'une couche métallique, par exemple d'or ou de platine, et qui est relié à deux électrodes. Le matériau sensible recouvrant l'une ou les deux faces du substrat, toute variation de masse de ce matériau se traduit par une variation de la fréquence de vibration du substrat.

Bien entendu, il est également possible d'utiliser un polymère ou un composite tel que précédemment défini, comme matériau sensible dans des capteurs conçus pour mesurer des variations d'une propriété physique autre que la masse et la conductivité électrique comme, par exemple, des variations d'une propriété optique telles que de fluorescence, de luminescence, d'absorbance dans le domaine UV-visible ou de longueur d'onde dans le domaine des infrarouges.

Dans ce cas, il est possible soit d'exploiter une propriété optique intrinsèque du polymère ou du composite dans le cas où celui-ci en possède une (absorbance, spectre IR, ...), soit de conférer à ce polymère ou à ce composite une propriété optique particulière par couplage avec un marqueur approprié, par exemple fluorescent ou luminescent.

Par ailleurs, il est également possible de réunir au sein d'un même dispositif ou "multicapteur", plusieurs capteurs comprenant des matériaux sensibles différents les uns des autres, ou munis de substrats et

de systèmes de mesure différents les uns des autres comme, par exemple, un ou plusieurs capteurs gravimétriques et/ou un ou plusieurs capteurs résistifs, l'essentiel étant que l'un au moins de ces
5 capteurs comprenne un polymère ou un composite tel que précédemment défini.

Selon encore une disposition préférée de l'invention, le ou les composés nitrés destinés à être détectés par le capteur sont choisis parmi les composés
10 nitroaromatiques, les nitramines, les nitrosamines et les esters nitriques, ces composés pouvant aussi bien se présenter sous forme solide, liquide ou gazeuse (vapeurs).

A titre d'exemples de composés nitro-
15 aromatiques, on peut citer le nitrobenzène, le dinitrobenzène, le trinitrobenzène, le nitrotoluène, le dinitrotoluène, le trinitrotoluène, le dinitrofluorobenzène, le dinitrotrifluorométhoxybenzène, l'aminodinitrotoluène, le dinitrotrifluorométhylbenzène, le
20 chlorodinitrotrifluorométhylbenzène, l'hexanitrostilbène, la trinitrophénylméthylnitramine (ou tétryle) ou encore le trinitrophénol (ou acide picrique).

Les nitramines sont, elles, par exemple la cyclotétraméthylènetétranitramine (ou octogène), la
25 cyclotriméthylènetrinitramine (ou hexogène) et le tétryl, tandis que les nitrosamines sont, par exemple, la nitrosodiméthylamine.

Quant aux esters nitriques, il s'agit, par exemple, de pentrite, de dinitrate d'éthylène glycol,
30 de dinitrate de diéthylène glycol, de nitroglycérine ou de nitroguanidine.

Des capteurs comportant un polymère ou un composite tel que précédemment défini, comme matériau sensible, se sont révélés présenter de nombreux avantages, notamment :

- 5 - une aptitude à détecter les composés nitrés, et en particulier les composés nitroaromatiques, avec une très grande sensibilité puisqu'ils sont capables de détecter leur présence à des concentrations de l'ordre du ppm (partie par million), voire du
- 10 dixième de ppm,
- une rapidité de réponse et une reproductibilité de cette réponse,
- une aptitude à fonctionner en continu,
- une stabilité des performances dans le temps,
- 15 - une durée de vie très satisfaisante,
- un coût de fabrication compatible avec une production de capteurs en série, une très faible quantité de polymère ou de composite (c'est-à-dire en pratique de quelques mg) étant nécessaire pour
- 20 la fabrication d'un capteur, et
- la possibilité d'être miniaturisés et, partant, d'être aisément transportables et manipulables sur tout type de sites.

Ils sont donc particulièrement utiles pour

25 détecter des explosifs, notamment dans des lieux publics.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui se rapporte à

30 des exemples d'utilisation de films minces de polytrifluoropropylméthylsiloxane et de polycyano-

propylméthylsiloxane dans des capteurs à microbalance à quartz pour la détection de vapeurs de dinitrotrifluorométhoxybenzène (DNTFMB) et de dinitrobenzène (DNB), et qui se réfère aux dessins annexés.

5 Le choix du DNTFMB et du DNB en tant que composés nitrés à détecter, a été motivé par le fait que ces composés sont très proches du dinitrotoluène (DNT), lequel est le dérivé nitré le plus présent dans la signature chimique des mines à base de
10 trinitrotoluène (TNT).

Bien entendu, les exemples qui suivent ne sont donnés qu'à titre d'illustrations de l'objet de l'invention et ne constituent en aucun cas une limitation de cet objet.

15 BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure 1 représente l'évolution de la fréquence de vibration (courbe A) du quartz d'un capteur à microbalance à quartz comprenant un film mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane au cours de
20 deux cycles d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm.

La figure 2 représente l'évolution de la fréquence de vibration (courbe A) du quartz d'un capteur à microbalance à quartz comprenant un film
25 mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane au cours de deux cycles d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNB de concentration égale à 150 ppb (partie par billion).

La figure 3 représente l'évolution de la
30 fréquence de vibration (courbe A) du quartz d'un capteur à microbalance à quartz comprenant un film

mince de polycyanopropylméthylsiloxane au cours d'un cycle d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm.

5 La figure 4 représente l'évolution de la fréquence de vibration (courbe A) du quartz d'un capteur à microbalance à quartz comprenant un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane au cours de deux cycles d'exposition (courbe B) de ce capteur à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 1 ppm pour
10 le premier cycle et à 0,1 ppm pour le deuxième.

La figure 5 représente les valeurs des variations de la fréquence de vibration (ΔF) du quartz d'un capteur à microbalance à quartz comprenant un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane telles
15 qu'obtenues en soumettant ce capteur à douze expositions à des vapeurs de DNTFMB de 10 minutes chacune, sur une période de 150 jours.

EXEMPLES

Exemple 1 : détection du DNTFMB par un capteur
20 **comprenant un film mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane**

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz comprenant un quartz de coupe AT, de fréquence de vibration de 9 MHz, recouvert de deux
25 électrodes de mesure circulaires en or (modèle QA9RA-50, AMETEK PRECISION INSTRUMENTS) et portant sur ses deux faces un film mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane.

Le dépôt de ce film est réalisé en
30 effectuant sur chaque face du quartz 6 pulvérisations

de 0,5 secondes chacune d'une solution de polytri-fluoropropylméthylsiloxane (société ABCR, référence FMS-9921) dans du chloroforme, de concentration égale à 5 g/l.

5 La variation de la fréquence de vibration du quartz due à ce dépôt est de 8,1 kHz.

Le capteur est soumis à deux cycles d'exposition à des vapeurs de DNTFMB, à température ambiante :

10 - le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 5800 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes aux vapeurs de DNTFMB, puis d'une phase d'exposition de 2600 secondes à l'air ambiant ;

15 - le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes aux vapeurs de DNTFMB, suivie d'une phase d'exposition de 4800 secondes à l'air ambiant ;

la concentration du DNTFMB étant de 3 ppm dans les deux
20 cycles.

La figure 1 montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz au cours de ces deux cycles, la courbe A et la courbe B correspondant aux variations respectives de ladite fréquence (F),
25 exprimée en hertz (Hz), et de la concentration en DNTFMB ([C]), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 2 : détection du DNB par un capteur comprenant un film mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz comprenant un quartz identique à celui utilisé dans l'exemple 1, mais dans lequel le quartz est recouvert sur ses deux faces d'un film mince de polytrifluoropropylméthylsiloxane d'épaisseur légèrement supérieure à celui utilisé dans l'exemple 1.

Le dépôt de ce film est réalisé en effectuant sur chaque face du quartz 19 pulvérisations de 0,2 secondes chacune d'une solution de polytrifluoropropylméthylsiloxane dans du chloroforme, de concentration égale à 2 g/l.

La variation de la fréquence de vibration du quartz due à ce dépôt est de 9,9 kHz.

Le capteur est soumis à deux cycles d'exposition à des vapeurs de DNB, à température ambiante :

- le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 1700 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes aux vapeurs de DNB, puis d'une phase d'exposition de 2300 secondes à l'air ambiant ;

- le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes aux vapeurs de DNB, suivie d'une phase d'exposition de 1800 secondes à l'air ambiant ;

la concentration du DNB étant de 150 ppb dans les deux cycles.

La figure 2 montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz au cours de ces deux

cycles, la courbe A et la courbe B correspondant aux variations respectives de ladite fréquence (F), exprimée en Hz, et de la concentration en DNB ([C]), exprimée en ppb, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 3 : détection du DNTFMB par un capteur comprenant un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz comprenant un quartz identique à celui utilisé dans l'exemple 1, mais dans lequel le quartz est recouvert sur ses deux faces d'un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane.

Le dépôt de ce film est réalisé en effectuant sur chaque face du quartz 12 pulvérisations de 0,2 secondes chacune d'une solution de polycyanopropylméthylsiloxane (société ABCR, référence YMS-T31) dans du chloroforme, de concentration égale à 5 g/l.

La variation de la fréquence de vibration du quartz due à ce dépôt est de 8,5 kHz.

Le capteur est soumis à un cycle d'exposition à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm, à température ambiante, ce cycle comprenant une phase d'exposition de 3000 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes aux vapeurs de DNTFMB, puis d'une phase d'exposition de 11400 secondes à l'air ambiant.

La figure 3 montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz au cours de ce cycle, la courbe A et la courbe B correspondant aux variations respectives de ladite fréquence (F), exprimée en Hz, et

de la concentration en DNTFMB ($[C]$), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 4 : détection du DNTFMB par un capteur comprenant un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz comprenant un quartz identique à celui utilisé dans l'exemple 1, mais dans lequel le quartz est recouvert sur ses deux faces d'un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane.

Le dépôt de ce film est réalisé en effectuant sur chaque face du quartz deux pulvérisations de 0,5 secondes chacune d'une solution de polycyanopropylméthylsiloxane (société ABCR, référence YMS-T31) dans du chloroforme, de concentration égale à 5 g/l.

La variation de la fréquence de vibration du quartz due à ce dépôt est de 2 kHz.

Le capteur est soumis à deux cycles d'exposition à du DNTFMB sous forme de vapeurs, à température ambiante :

- le premier cycle comprenant une phase d'exposition de 1300 secondes à l'air ambiant, suivie d'une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB à une concentration de 1 ppm, puis d'une phase d'exposition de 6400 secondes à l'air ambiant ;

- le deuxième cycle comprenant une phase d'exposition de 600 secondes au DNTFMB à une concentration de 0,1 ppm, suivie d'une phase d'exposition de 1100 secondes à l'air ambiant.

La figure 4 montre l'évolution de la fréquence de vibration du quartz au cours de ces deux cycles, la courbe A et la courbe B correspondant aux variations respectives de ladite fréquence (F), exprimée en hertzs (Hz), et de la concentration en DNTFMB ([C]), exprimée en ppm, en fonction du temps (t), exprimé en secondes.

Exemple 5 : étude de la stabilité dans le temps des performances d'un capteur comprenant un film mince de polycyanopropylméthylsiloxane

Dans cet exemple, on utilise un capteur à microbalance à quartz identique à celui utilisé dans l'exemple 4.

Ce capteur est soumis à une première exposition à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm, à température ambiante et pendant 10 minutes, puis il est conservé à l'air ambiant.

Il est ensuite soumis à onze autres expositions à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm, toujours à température ambiante et d'une durée de 10 minutes chacune, réparties sur une période de 150 jours.

La figure 5 représente les valeurs des variations de la fréquence de vibration (ΔF) du quartz observées au cours de ces douze expositions, ces valeurs étant déterminées pour chaque exposition comme suit :

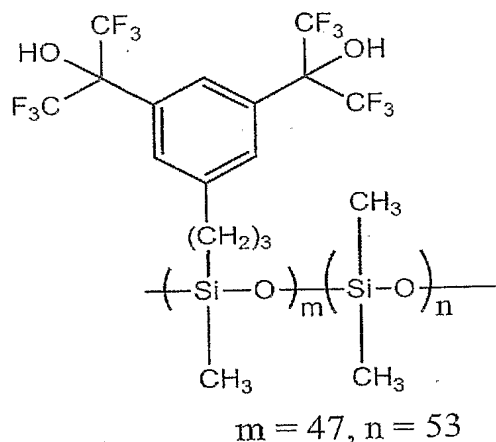
ΔF = fréquence de vibration au temps t_0 de l'exposition - fréquence de vibration au temps $t_{10\text{min}}$ de l'exposition,

et symbolisées par des losanges sur ladite figure 5.

Exemple 6 : comparaison des performances d'un capteur
comprenant un film mince d'un polysiloxane utile selon
l'invention et d'un capteur comprenant un film mince
d'un polysiloxane préconisé par McGill et al.

Dans cet exemple, on utilise deux capteurs
à microbalance à quartz comprenant tous deux un quartz
identique à celui utilisé dans l'exemple 1, mais se
différenciant l'un de l'autre en ce que le quartz du
premier est recouvert sur ses deux faces d'un film
mince de polycyanopropylméthylsiloxane, alors que le
quartz du second est recouvert d'un film mince d'un
polysiloxane dont les monomères comportent un cycle
aromatique et deux groupes pendants HFIP.

Ce polysiloxane répond à la formule (II)
ci-après :



Les dépôts des films sont réalisés de sorte
que la variation de la fréquence de vibration des
quartz due à ces dépôts soit égale à 2 kHz pour chacun
des capteurs.

Pour ce faire, le dépôt du film de polycyanopropylméthylsiloxane est effectué comme décrit dans l'exemple 4, tandis que le dépôt du film du polysiloxane de formule (II) est effectué en pulvérisant 6 fois 0,2 secondes une solution dudit polysiloxane dans du dichlorométhane, de concentration égale à 2 g/l, sur les deux faces du quartz.

Les deux capteurs sont exposés, exactement dans les mêmes conditions, à des vapeurs de DNTFMB de concentration égale à 3 ppm, à température ambiante et pendant 10 minutes.

La mesure de la fréquence de vibration du quartz des deux capteurs au temps t_0 et au temps $t_{10\text{min}}$ de cette exposition donne une variation de la fréquence de vibration de 600 Hz pour le quartz du capteur comprenant le film mince de polycyanopropylméthylsiloxane, et de 200 Hz - soit 3 fois plus faible - pour le quartz du capteur comprenant le film mince du polysiloxane de formule (II).

Les exemples 1 à 4 ci-avant montrent que des capteurs comprenant un matériau sensible conforme à l'invention, sont capables de détecter avec une très grande sensibilité des composés nitrés comme le DNTFMB et le DNB. Ils montrent aussi que la réponse de ces capteurs est à la fois réversible et reproductible.

L'exemple 5 montre de plus que les performances de ces capteurs sont stables dans le temps et qu'ils sont toujours capables, cinq mois après leur élaboration, de détecter de très faibles quantités de DNTFMB.

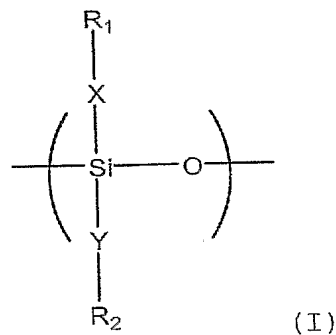
Enfin, l'exemple 6 montre que ces capteurs
présentent, à l'égard des composés nitroaromatiques,
une sensibilité très nettement supérieure à celle d'un
capteur comprenant un film mince d'un polysiloxane tel
5 que préconisé par McGill et al..

REFERENCES CITEES

- [1] Content et al., *Chem. Eur. J.*, 6, 2205, 2000
- [2] Sanchez-Pedrono et al., *Anal. Chim. Acta*, 182, 285,
5 1986
- [3] Yang et al., *Langmuir*, 14, 1505, 1998
- [4] Nelli et al., *Sens. Actuators B*, 13-14, 302, 1993
10
- [5] Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 11864, 1998
- [6] McGill et al., *Sensors and Actuators B65*, 5-9, 2000

REVENDICATIONS

1. Utilisation d'au moins un polymère
comprenant au moins un motif répétitif siloxane
5 répondant à la formule générale (I) ci-après :



dans laquelle :

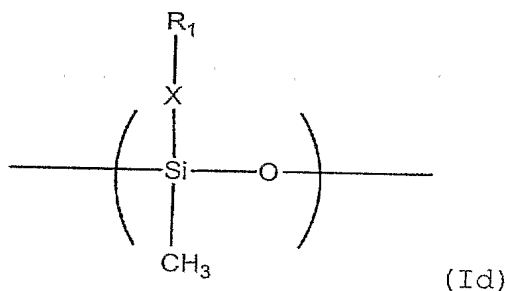
X et Y, identiques ou différents, représentent une
10 liaison simple ou un groupe hydrocarboné linéaire,
saturé ou insaturé, et comprenant de 1 à 50 atomes de
carbone ;

R₁ et R₂, identiques ou différents, représentent un
atome d'hydrogène, un groupe CN, un groupe C(Z)₃, CH(Z)₂
15 ou CH₂Z avec Z représentant un atome d'halogène ; un
groupe NH₂, un groupe NHR₃ ou NR₃R₄ avec R₃ et R₄
représentant, indépendamment l'un de l'autre, un atome
d'halogène, un groupe méthyle ou une chaîne
hydrocarbonée linéaire ou ramifiée, saturée ou
20 insaturée, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et
éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et/ou une
ou plusieurs fonctions chimiques comportant au moins un
hétéroatome ; à la condition toutefois que l'un au
moins de R₁ et R₂ ne soit pas un atome d'hydrogène ;

ou d'un composite comprenant ce polymère et une ou plusieurs charges conductrices de l'électricité, en tant que matériau sensible dans un capteur destiné à détecter un ou plusieurs composés nitrés.

5

2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le motif répétitif siloxane répond à la formule particulière (Id) ci-après :



10

dans laquelle X est un groupe hydrocarboné linéaire, saturé ou insaturé, et comportant de 1 à 50 atomes de carbone, tandis que R₁ a la même signification que ci-dessus.

15

3. Utilisation selon la revendication 2, dans laquelle, dans la formule particulière (Id), X représente une chaîne alkylène comportant de 2 à 10 atomes de carbone.

20

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le motif répétitif siloxane est le trifluoropropylméthylsiloxane ou le cyanopropylméthylsiloxane.

25

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère est choisi parmi les polytrifluoropropylméthylsiloxanes et les polycyanopropylméthylsiloxanes.

5

6. Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le polymère a une poids moléculaire moyen allant de 50 à 100 000.

10

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la ou les charges conductrices du composite sont choisies parmi les particules de noir de carbone et les poudres de métaux et d'oxydes métalliques.

15

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle le polymère ou le composite est utilisé sous la forme d'un film mince recouvrant l'une ou les deux faces d'un substrat.

20

9. Utilisation selon la revendication 8, dans laquelle le film mince mesure de 10 angströms à 100 microns d'épaisseur.

25

10. Utilisation selon la revendication 8 ou la revendication 9, dans laquelle le film mince est préparé par une technique choisie parmi la pulvérisation, le dépôt à la tournette, le dépôt-évaporation, le trempage-retrait, la technique de Langmuir-Blodgett, le dépôt électrochimique et la

30

polymérisation *in situ* d'un monomère précurseur du polymère.

11. Utilisation selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes, dans laquelle la détection du ou des composés nitrés par le capteur chimique est réalisée par mesure d'une variation de masse du polymère ou de conductivité électrique du composite.

12. Utilisation selon l'une quelconque des
10 revendications 1 à 11, dans laquelle le capteur est un capteur gravimétrique.

13. Utilisation selon la revendication 12,
15 dans laquelle le capteur est un capteur à microbalance à quartz.

14. Utilisation selon l'une quelconque des
20 revendications 1 à 11, dans laquelle le capteur est un capteur résistif.

15. Utilisation selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes, dans laquelle le capteur est un multicapteur qui comprend un ou plusieurs capteurs gravimétriques et/ou un ou plusieurs capteurs résistifs, l'un au moins de ces capteurs comprenant un polymère ou un composite tel que précédemment défini.

16. Utilisation selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés nitrés à détecter sont choisis parmi les

composés nitroaromatiques, les nitramines, les nitrosamines et les esters nitriques.

17. Utilisation selon l'une quelconque des
5 revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés nitrés à détecter sont sous forme solide, liquide ou gazeuse.

18. Utilisation selon l'une quelconque des
10 revendications précédentes, dans laquelle le ou les composés nitrés à détecter sont choisis parmi le nitrobenzène, le dinitrobenzène, le trinitrobenzène, le nitrotoluène, le dinitrotoluène, le trinitrotoluène, le dinitrofluorobenzène, le dinitrotrifluorométhoxy-
15 benzène, l'aminodinitrotoluène, le dinitrotrifluorométhylbenzène, le chlorodinitrotrifluorométhylbenzène, l'hexanitrostilbène, la trinitrophénylméthylnitramine et le trinitrophénol.

19. Utilisation selon l'une quelconque des
20 revendications précédentes pour la détection d'explosifs.

1 / 3

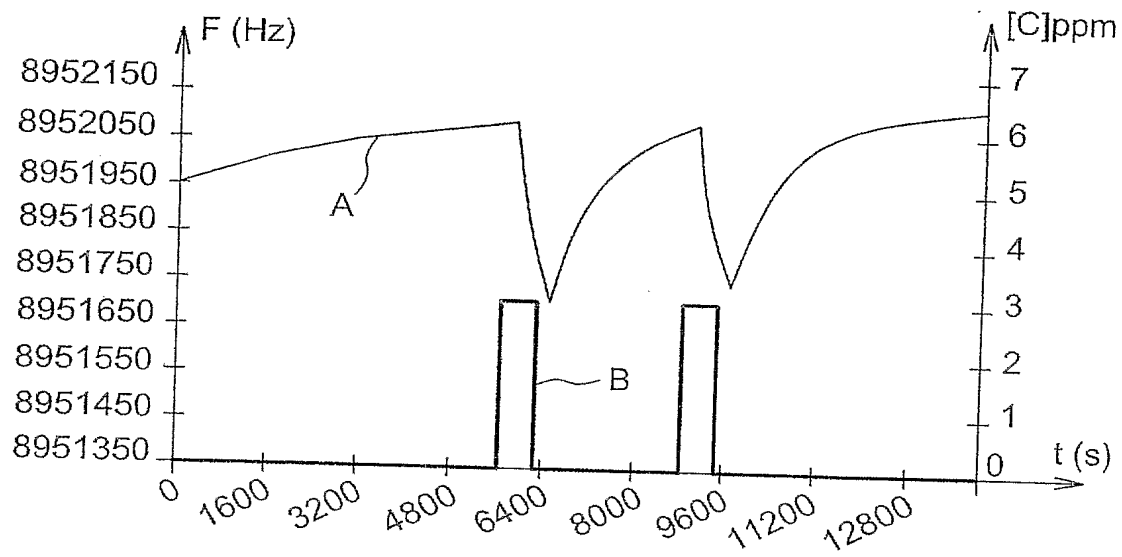


FIG. 1

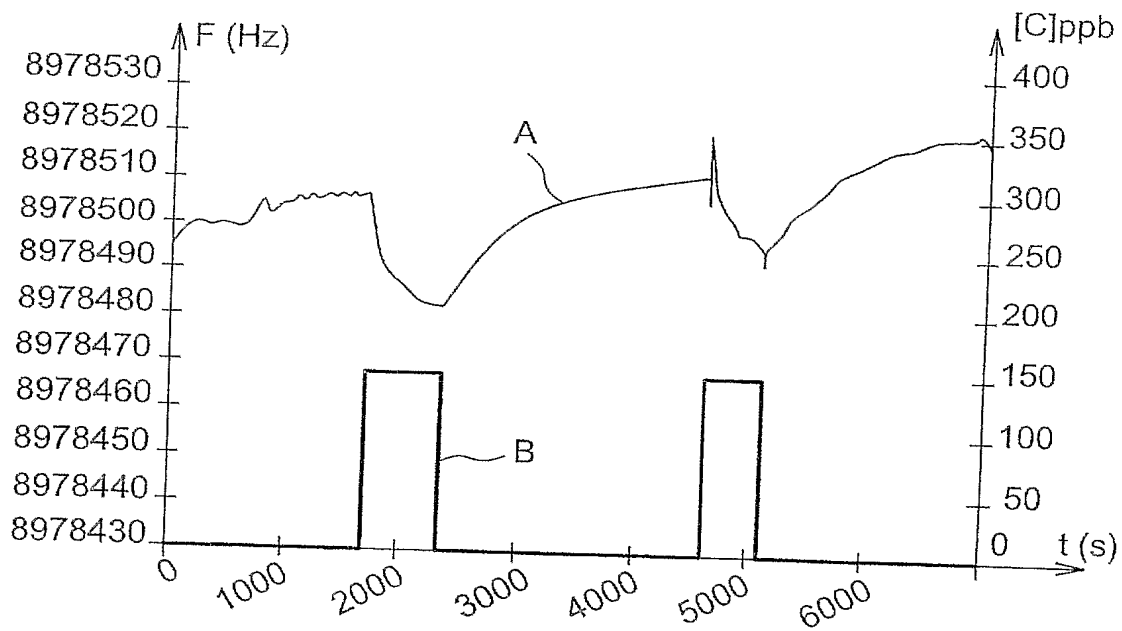


FIG. 2

2 / 3

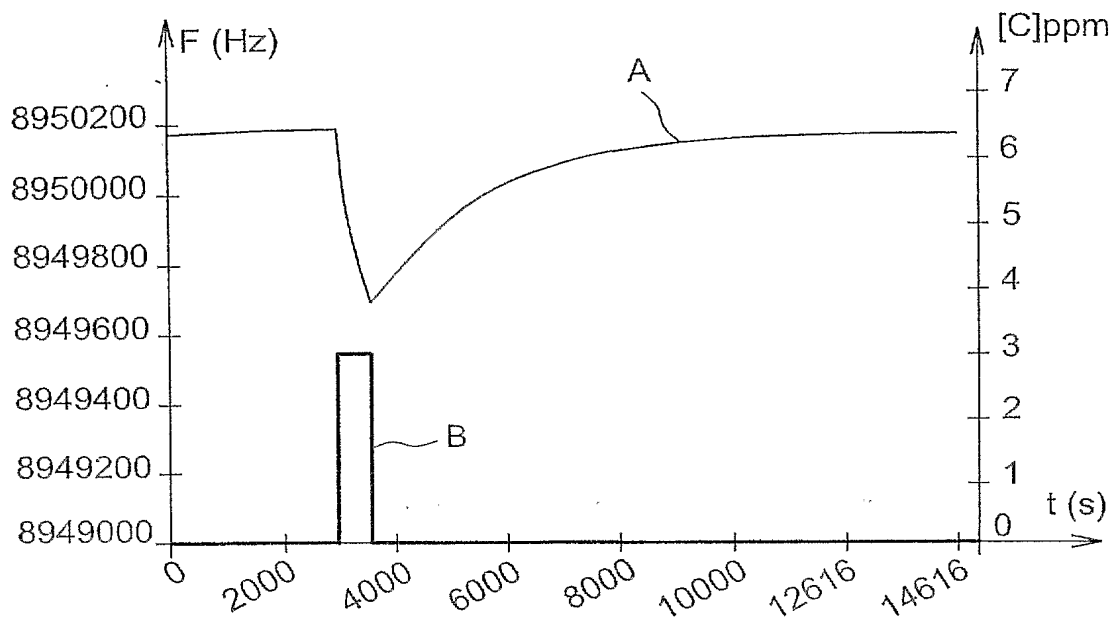


FIG. 3

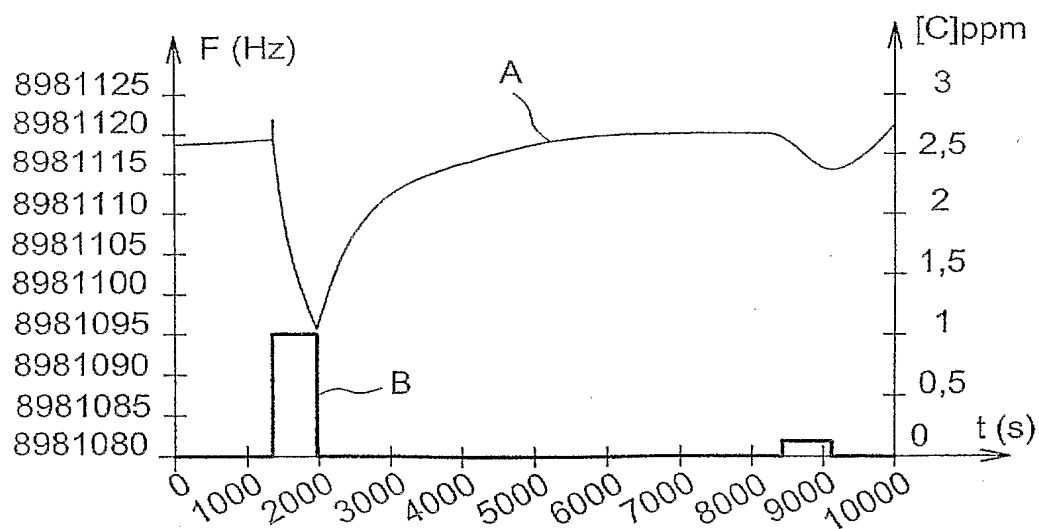


FIG. 4

3 / 3

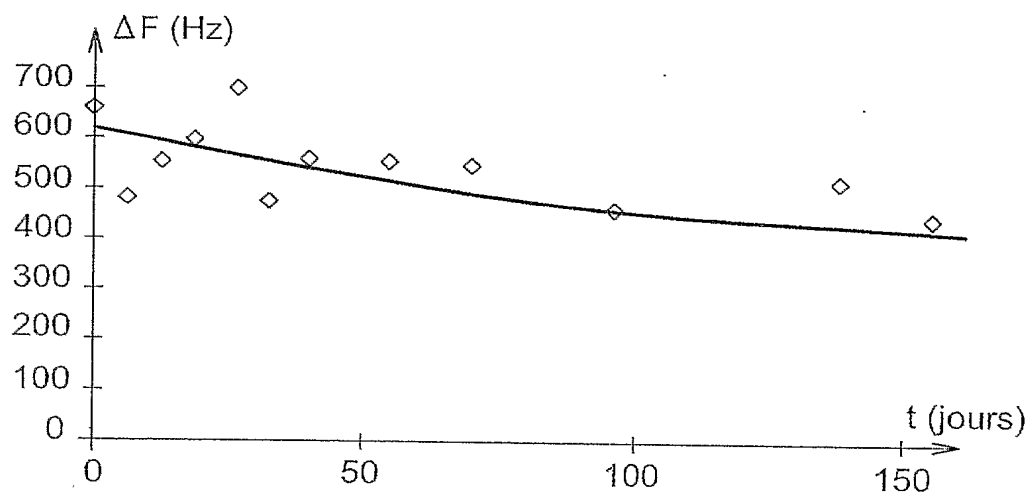


FIG. 5



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.../1...

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		B14328/SL YD 186
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		03.50984 DU 05.12.2003
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)		
UTILISATION DE POLYMERES OU DE COMPOSITES A BASE DE SILOXANES DANS DES CAPTEURS CHIMIQUES POUR LA DETECTION DE COMPOSES NITRES.		
LE(S) DEMANDEUR(S) :		
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE 31-33 rue de la Fédération 75752 PARIS 15 ème.		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1	Nom	LEBRET
	Prénoms	Bruno
	Adresse	Rue
		12 rue du Castel
		Code postal et ville
		13 17 13 10 10 JOUÉ -LES -TOURS
	Société d'appartenance (facultatif)	
2	Nom	HAIRAULT
	Prénoms	Lionel
	Adresse	Rue
		16 rue de la Verronnerie
		Code postal et ville
		13 17 11 15 10 BLERE
	Société d'appartenance (facultatif)	
3	Nom	PASQUINET
	Prénoms	Eric
	Adresse	Rue
		56 Allée Bellevue
		Code postal et ville
		13 17 12 10 10 TOURS
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
PARIS LE 29 JANVIER 2004		
S. LENOIR		

PCT/FR2004/050646

